

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **04-065814**

(43)Date of publication of application : **02.03.1992**

(51)Int.Cl.

H01G 9/00

(21)Application number : **02-180002**

(71)Applicant : **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(22)Date of filing : **06.07.1990**

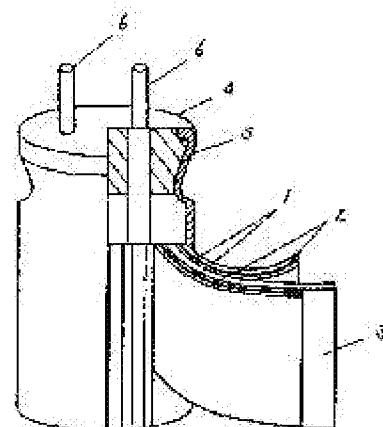
(72)Inventor : **IMOTO KIYOAKI**
YOSHIDA AKIHIKO

(54) ELECTRICAL DOUBLE LAYER CAPACITOR AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To easily manufacture an electrode having a uniform film thickness and a large area so as to increase the working withstand voltage and reduce the internal resistance of the title capacitor by constituting the capacitor of films made of activated carbon and a water-soluble binder, conductive layers formed on the entire or partial surface of the films, and electrolytic solution, with the films and layers respectively being faced to each other with separators in between.

CONSTITUTION: Films made of activated carbon and a water-soluble binder and conductive layers 2 entirely or partially covering the films 1 are formed by a contact, vapor deposition, or sputtering method. Then this capacitor is produced by arranging the layers 2 so that they can face the films 1 respectively with separators 3 in between and impregnating or dipping the films 1 and layers 2 with or in an electrolytic solution after drying. The film made of the activated carbon and binder contains a conductivity giving agent and each conductive layer is constituted of a plate, foil, net, perforated plate, expanded plate, thin film, thick film or etched product of one of them made of an element selected out of aluminum, tantalum, titanium, silver, gold, platinum, and carbon. In addition, either powdery or fibrous activated carbon can be used as the activated carbon.



⑫ 公開特許公報(A) 平4-65814

⑬ Int. Cl.⁵

H 01 G 9/00

識別記号

3 0 1

庁内整理番号

7924-5E

⑭ 公開 平成4年(1992)3月2日

審査請求 未請求 請求項の数 19 (全7頁)

⑮ 発明の名称 電気二重層キャパシタおよびその製造方法

⑯ 特 願 平2-180002

⑰ 出 願 平2(1990)7月6日

⑱ 発 明 者 井 元 清 明 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 吉 田 昭 彦 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑲ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
 ⑳ 代 理 人 弁理士 栗野 重孝 外1名

明細書

1. 発明の名称

電気二重層キャパシタおよびその製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 活性炭 水溶性バインダからなるフィルムとそのフィルム上の全体 または一部に導電性を有する層を形成した層をそれぞれセパレータを介して対向して配置したものと、電解液とからなる電気二重層キャパシタ。
- (2) 活性炭 バインダからなるフィルムが導電性付与剤を含む請求項1記載の電気二重層キャパシタ。
- (3) 導電性を有する層が アルミニウム タンタル チタン 銅 金 白金 炭素から選ばれた元素の板 箔 ネット 穴あき板 エクスパンダ板 薄膜 厚膜またはこれらの表面をエッチングしたもの のいづれからなる請求項1記載の電気二重層キャパシタ。
- (4) 活性炭が粉末状 繊維状のいずれかである請求項1記載の電気二重層キャパシタ。
- (5) 水溶性のバインダが メチルセルロース カル

ボキシメチルセルロース ヒドロキシプロピルセルロース ヒドロキシエチルセルロース カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース ポリビニルピロリドン ポリビニルアルコール ポリビニルブチラール ポリビニルホルマール ポリビニルメチルエーテルまたは上記物質の誘導体のうちの少なくとも一つ以上からなる請求項1記載の電気二重層キャパシタ。

(6) カルボキシメチルセルロース カルボキシエチルセルロース カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロースのカルボキシル基のプロトンの少なくとも一つが Naイオン アンモニウムイオン、または多価金属イオンのいずれかで置換してなる請求項5記載の電気二重層キャパシタ。

(7) 導電性付与剤が黒鉛 カーボンブラック ケッチェンブラック 酸化ルテニウム 炭素繊維のうちの少なくとも一つ以上からなる請求項2記載の電気二重層キャパシタ。

(8) 導電性を有する層が50μm以下の厚さからなる請求項3記載の電気二重層キャパシタ。

(9)活性炭 バインダ、導電性付与剤とからなるフィルムが $100\mu\text{m}$ 以下の厚さからなる請求項1記載の電気二重層キャパシタ。

(10)活性炭 バインダ、導電性付与剤からなるフィルムが導電性を有する層の片面または両面に形成されてなる請求項1記載の電気二重層キャパシタ。

(11)導電性付与剤である黒鉛、カーボンブラック、ケッチェンブラック、酸化ルテニウムが粒子径 $1\mu\text{m}$ 以下の粉末からなる請求項7記載の電気二重層キャパシタ。

(12)活性炭、水溶性バインダとからなるフィルム上の全体、または一部に導電性を有する層を形成した層を乾燥し、セパレータを介して対向して配置してなる電気二重層キャパシタの製造方法。

(13)活性炭、水溶性バインダからなるフィルムが導電性付与剤を含む請求項12記載の電気二重層キャパシタの製造方法。

(14)活性炭、水溶性バインダからなるフィルムまたは導電性を有する層の少なくとも一方の表面

バシタの製造方法。

(19)活性炭、水溶性バインダからなるフィルムと導電性を有する層をセパレータを介して対向して配置し、前記水溶性バインダを溶解する溶媒を含浸し、乾燥する電気二重層キャパシタの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は活性炭を分極性電極に用いる電気二重層キャパシタおよびその製造方法に関する。

従来の技術

電気二重層キャパシタは分極性電極として活性炭を用い、活性炭と電解液との界面電気二重層に蓄積される電気二重層容量を利用した大容量コンデンサである。このような電気二重層キャパシタには従来大別して次の2種類が存在する。すなわち硫酸水溶液のような水溶液系電解液を用いたものと、プロピレンカーボネートのような有機溶媒に電解質を添加した有機溶媒系電解液を用いたものである。第3図、第4図は、それぞれ両者の代表例の構成を示すものである。第3図に示すよう

に、バインダを溶解する溶媒で湿潤させた後、前記活性炭、水溶性バインダからなるフィルムと前記導電性を有する層とを接触、または接触後乾燥することにより前記活性炭、バインダからなるフィルム上に前記導電性を有する層を形成する請求項12記載の電気二重層キャパシタの製造方法。

(15)活性炭、水溶性バインダからなるフィルム上に導電性を有する層を蒸着により形成する請求項12記載の電気二重層キャパシタの製造方法。

(16)活性炭、バインダ、アセチレンブラックからなるフィルム上に導電性を有する層をスパッタにより形成する請求項12記載の電気二重層キャパシタの製造方法。

(17)活性炭、バインダ、アセチレンブラックからなるフィルム上に導電性を有する層を印刷により形成する請求項12記載の電気二重層キャパシタの製造方法。

(18)活性炭、バインダ、アセチレンブラックからなるフィルム上に導電性を有する層を金属の溶射により形成する請求項12記載の電気二重層キャ

パシタの製造方法。

に、セパレータ21を介して、活性炭粉末電極22が対向し、絶縁ゴムケース23と導電電極25よりなる。活性炭粉末電極22は活性炭粉末を濃硫酸水溶液でベレット状に成型したもので硫酸水溶液はバインダの役目もする。一方、有機溶媒系電解液を用いたキャパシタは第4図に示す構成を有する。活性炭粉末、弗素ポリマー、メチルアルコールからなるペーストをアルミニウムネットからなる集電体31上に塗布し、乾燥製膜した活性炭電極32をセパレータ33を介して捲回する。これにプロピレンカーボネートとテトラエチルアンモニウムパークロレートとの混合溶液を含浸してハウジングする。34、35、36、37はそれぞれ陽極リード、陰極リード、ゴムパッキング、アルミニウムケースである。

発明が解決しようとする課題

従来の二つの電解液系のキャパシタにはそれぞれ次のような特徴（長所と短所）がある。水溶液系の長所は電解液の電気抵抗が低く大電流負荷放電に適することであり、短所は電解液の分解電圧に左右されるキャパシタの使用耐電圧がたかだか

1.0Vまでしか得られないことである。高電圧での使用の時は多くのキャパシタの直列接続を余儀なくされ、長期の使用と信頼性の点で問題がある。一方有機溶媒系の長所は電解液の耐電圧が高い(〜3V)ために水溶液系のものよりも高電圧使用が可能である。短所は、電解液の電気抵抗のためにキャパシタの内部抵抗が水溶液系のそれと比較して5-10倍になり大電流負荷の用途での使用は困難であった。

さらに、上記二つの系では活性炭の粉末を含むペーストから電極を直接作製するため、膜厚の均一な大面積の電極の作製が困難であり、品質の優れた大形キャパシタの実現が不可能であった。

本発明の目的は、従来の二つの種類の電解液のキャパシタのそれぞれの長所を合わせ持ったキャパシタを実現するとともに、膜厚の均一な大面積の電極の作製を容易にするものである。すなわち使用耐電圧が高く内部抵抗の低い大形の電気二重層キャパシタおよびその製造方法を得ることを目的とする。

の成膜性および自己形状保持性を有し、さらに活性炭、水溶性バインダからなるフィルムを用いるため、膜厚の均一な大面積の電極を容易に作製できることとなる。

実施例

以下本発明の具体的な一実施例の電気二重層キャパシタおよびその製造方法について図面を基にして説明する。

(実施例1)

活性炭粉末(比表面積: 2000 m^2/g 、平均粒径: 2 μm) 10重量部をメタノールの混合溶液に均一分散する。カルボキシメチルセルロース(CMC、カルボキシル基のプロトンの一部を Na^+ イオンで置換したもの) 2重量部を水に溶解する。両方の液をさらに混合攪拌して活性炭溶液としたのちフィルム化する。このフィルムの表面に水を浸し、厚さ20 μm の化学エッチング法によって粗面化したアルミニウム箔からなる集電体1の両面に接触させたのち乾燥し箔状電極体2を製膜する。第1図に示すように、得られた箔状電極体2の一对をセパレ

課題を解決するための手段

本発明は、上記目的を達成するためのもので、活性炭、水溶性バインダからなるフィルムとそのフィルム上の全体、または一部に導電性を有する層を形成した層をそれぞれセパレータを介して対向して配置したものと、電解液とからなる電気二重層キャパシタである。

また、活性炭、水溶性バインダからなるフィルムとそのフィルム上の全体、または一部に導電性を有する層を接触、蒸着、スパッタリングにより形成した層をそれぞれセパレータを介して対向して配置して乾燥し、電解液を含湿、または電解液に浸漬することにより製造する電気二重層キャパシタの製造方法である。

作用

この構成および製造方法により本発明の電気二重層キャパシタおよびその製造方法によれば、活性炭、水溶性バインダからなるフィルムが活性炭分極性電極として、電気抵抗が低く、導電性を有する層との電気接触性に優れかつ良好な活性炭膜

ータ3を介して捲回する。電解液としてプロピレンカーボネート液にテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレータを1mol/l溶解し、セパレータ3を介して捲回された一对の箔状電極体2をアルミニウムケース4に挿入し、ゴムパッキング5を介して封口する。6は一对の箔状電極2からそれぞれ導出したアルミニウムリード電極である。(実施例2)

実施例1と同じ構成で、アセチレンブラックを2重量部添加した。

(実施例3)

実施例2と同じ構成で、集電体としてアルミニウムのネットを使用した。

(実施例4)

実施例2と同じ構成で、活性炭粉末の代わりにフェノール樹脂系活性炭繊維のチョップ(繊維径が10 μm で平均チョップ長さが0.5 mm 、比表面積が2300 m^2/g)を使用した。

(実施例5)

実施例2と同じ構成で、バインダとしてヒドロ

キシプロピルセルロースを使用した。

(実施例 6)

実施例 1 と同じ構成で、バインダとしてカルボキシメチルセルロースのカルボキシル基のプロトンの少なくとも一つがアンモニウムイオンに置換されたものを使用した。

(実施例 7)

実施例 1 と同じ構成で、導電性付与剤に酸化ルテニウムを使用した。

(実施例 8)

活性炭粉末 (比表面積: $2000\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径: $2\mu\text{m}$) 10重量部とアセチレンブラック 2重量部とをアンモニア水 (濃度 5重量%) に均一に分散する。カルボキシメチルセルロース (CMC、カルボキシル基のプロトンの一部を Na イオンで置換したもの) 2重量部を水に溶解する。両方の液をさらに混合攪拌して活性炭溶液としたのちフィルム化する。厚さ $20\mu\text{m}$ の化学エッチング法によって粗面化したアルミニウム箔からなる集電体 11 の両面に水を塗布しフィルムを接触する。空气中で 30 分乾燥後 10

両方の液をさらに混合攪拌して活性炭溶液としたのちフィルム化する。このフィルムの両面にアルミニウムを蒸着する。空气中で 30 分乾燥後 100°C で 60 分遠赤外線乾燥し活性炭電極を作製する。第 2 図に示すように、得られた箔状電極体 12 の一對を、セパレータ 13 を介して捲回し電極体を得る。電解液としてプロピレンカーボネート液にテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを 1mol/l 溶解し、実施例 8 と同様にステンレスケース 14、アルミニウム層を有するステンレス蓋 15 とでハウジングを完成する。ただし、この構成はハーメチック封口素子であり、アルミニウムの陽極陰極リード 16 はガラス層 17 を介してステンレス蓋 15 と接合されており、ステンレスケース 14 とアルミニウム層を有するステンレス蓋 15 とは溶接されている。

(実施例 10)

活性炭粉末 (比表面積: $2000\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径: $2\mu\text{m}$) 10重量部とアセチレンブラック 2重量部とを水に均一に分散する。カルボキシメチルセルロース (CMC、カルボキシル基のプロトンの一部を

0°C で 60 分遠赤外線乾燥し活性炭電極を作製する。第 2 図に示すように、得られた箔状電極体 12 の一對を、セパレータ 13 を介して捲回し電極体を得る。電解液としてプロピレンカーボネートにテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを 1mol/l 溶解し、セパレータ 13 を介して捲回された一對の箔状電極体 12 をステンレスケース 14 に挿入し、アルミニウム層を有するステンレス蓋 15 とでハウジングを完成する。ただし、この構成はハーメチック封口素子であり、箔状電極体 12 から導出したアルミニウムの陽極陰極リード 16 はガラス層 17 を介してステンレス蓋 15 と接合されており、ステンレスケース 14 とアルミニウム層を有するステンレス蓋 15 とは溶接されている。

(実施例 9)

活性炭粉末 (比表面積: $2000\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径: $2\mu\text{m}$) 10重量部とアセチレンブラック 2重量部とを水に均一に分散する。カルボキシメチルセルロース (CMC、カルボキシル基のプロトンの一部を Na イオンで置換したもの) 2重量部を水に溶解する。

Na イオンで置換したもの) 2重量部を水に溶解する。両方の液をさらに混合攪拌して活性炭溶液としたのちフィルム化する。このフィルムの両面に金をスパッタする。空气中で 30 分乾燥後 100°C で 60 分遠赤外線乾燥し活性炭電極を作製する。第 2 図に示すように、得られた箔状電極体 12 の一對を、セパレータ 13 を介して捲回し電極体を得る。電解液としてプロピレンカーボネート液にテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを 1mol/l 溶解し、実施例 8 と同様にステンレスケース 14、アルミニウム層を有するステンレス蓋 15 とでハウジングを完成する。ただし、この構成はハーメチック封口素子であり、アルミニウムの陽極陰極リード 16 はガラス層 17 を介してステンレス蓋 15 と接合されており、ステンレスケース 14 とアルミニウム層を有するステンレス蓋 15 とは溶接されている。

(実施例 11)

活性炭粉末 (比表面積: $2000\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径: $2\mu\text{m}$) 10重量部とアセチレンブラック 2重量部とを水に均一に分散する。カルボキシメチルセルロース

ス(CMC、カルボキシル基のプロトンの一部をNaイオンで置換したもの)2重量部を水に溶解する。両方の液をさらに混合攪拌して活性炭溶液としたのちフィルム化する。このフィルムの両面に印刷法により金の厚膜を形成する。空气中で30分乾燥後100℃で60分遠赤外線乾燥し活性炭電極を作製する。第2図に示すように、得られた箱状電極体12の一对を、セパレータ13を介して捲回し電極体を得る。電解液としてプロピレンカーボネート液にテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを1mol/l溶解し、実施例8と同様にステンレスケース14、アルミニウム層を有するステンレス蓋15とでハウジングを完成する。ただし、この構成はハーメチック封口素子であり、アルミニウムの陽、陰極リード16はガラス層17を介してステンレス蓋15と接合されており、ステンレスケース14とアルミニウム層を有するステンレス蓋15とは溶接されている。

(実施例12)

活性炭粉末(比表面積: 2000m²/g、平均粒径:

2μm) 10重量部とアセチレンブラック2重量部とを水に均一に分散する。カルボキシメチルセルローズ(CMC、カルボキシル基のプロトンの一部をNaイオンで置換したもの)2重量部を水に溶解する。両方の液をさらに混合攪拌して活性炭溶液としたのちフィルム化する。このフィルムの両面に溶射法によりアルミの集電体を形成する。空气中で30分乾燥後100℃で60分遠赤外線乾燥し活性炭電極を作製する。第2図に示すように、得られた箱状電極体12の一对を、セパレータ13を介して捲回し電極体を得る。電解液としてプロピレンカーボネート液にテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを1mol/l溶解し、ステンレスケース14、アルミニウム層を有するステンレス蓋15とで実施例8と同様にハウジングを完成する。ただし、この構成はハーメチック封口素子であり、アルミニウムの陽、陰極リード16はガラス層17を介してステンレス蓋15と接合されており、ステンレスケース14とアルミニウム層を有するステンレス蓋15とは溶接されている。

(実施例13)

活性炭粉末(比表面積: 2000m²/g、平均粒径:

2μm) 10重量部とアセチレンブラック2重量部とを水に均一に分散する。カルボキシメチルセルローズ(CMC、カルボキシル基のプロトンの一部をNaイオンで置換したもの)2重量部を水に溶解する。両方の液をさらに混合攪拌して活性炭溶液としたのちフィルム化する。得られたフィルムの両面に厚さ20μmの化学エッチング法によって粗面化したアルミニウム箔からなる集電体11を配置しセパレータ13を介して捲回し、水を含浸し、空气中で30分乾燥後100℃で60分遠赤外線乾燥し、電極体ユニットを得る。次に第2図に示すように、電解液としてプロピレンカーボネートにテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを1mol/l溶解し、実施例8と同様にステンレスケース14、アルミニウム層を有するステンレス蓋15とでハウジングを完成する。ただし、この構成はハーメチック封口素子であり、アルミニウムの陽、陰極リード16はガラス層17を介してステンレス蓋15と接合され

ており、ステンレスケース14とアルミニウム層を有するステンレス蓋15とは溶接されている。

第1表

		容量 (s)	インピーダンス		DC 抵抗 (Ω)	信頼性 (%)	容量 のバラツキ (%)
			120Hz	1kHz			
実 施 例	1	8	0.3	0.3	0.20	5	±2
	2	8	0.35	0.35	0.25	6	±2
	3	12	0.50	0.50	0.40	7	±2
	4	8	0.4	0.38	0.30	6	±2
	5	7	0.4	0.4	0.27	4	±2
	6	8	0.35	0.35	0.25	3	±3
	7	7	1.0	1.0	0.2	2	±3
	8	9	0.4	0.38	0.3	6	±2
	9	8	0.4	0.4	0.22	4	±2
	10	8	0.3	0.3	0.2	3	±2
	11	7	0.4	0.4	0.2	2	±2
	12	8	0.4	0.4	0.2	2	±2
	13	8	0.4	0.4	0.3	2	±2

(第 1 表の続き)

比較例	1	4	2	1	2	3	± 10
	2	5	20	10	2	1	± 10
	3	6	0.3	0.3	0.2	4	± 15

以上の実施例で得られた電気二重層キャパシタの特性を比較例とならべて第 1 表に示す。ただし比較例 1 は、60 μm 厚さのアルミニウム箔の片面に活性炭と非水溶性の有機バインダ（弗素樹脂）とから構成される層（厚さ 200 μm ）を有する捲回形キャパシタ。比較例 2 は、活性炭炭繊維織布を分極性電極に持つコイン形キャパシタである。比較例 3 は、硫酸を電解液に用いたキャパシタの特性である。

また第 1 表の中での容量は 100mA 放電時の 1.0V までの到達時間を秒で示した。信頼性は、1.8V 負荷 70℃ 保存 1000 時間後の容量変化を % で示した。また、品質のパラツキは容量のパラツキの幅で示した。

1, 11……集電体 2, 12……箔状電極体 3, 13……セパレータ

代理人の氏名 弁理士 栗野重孝 ほか 1 名

発明の効果

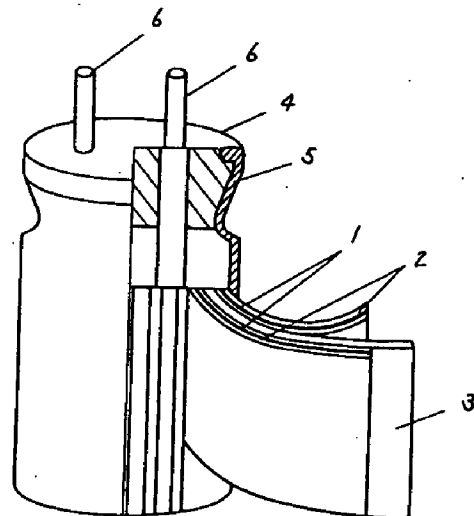
以上の実施例の説明で明らかなように本発明の電気二重層キャパシタおよびその製造方法によれば、有機溶媒系電解液の特徴である耐電圧を高く保持しながら水溶液系電解液を用いたキャパシタと同等以上の内部抵抗（インピーダンス、直流抵抗）と放電特性を得ることができ、インピーダンスの周波数依存性も非常に小さくなる。さらに、均一な膜厚の大面積の電極の作製を可能とし、品質の優れた大形の電気二重層キャパシタとその製造方法を実現するもので、その工業的価値は極めて大なるものである。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図はアルミニウムケースを用いた本発明電気二重層キャパシタの一実施例の一部破断斜視図、第 2 図は同ステンレスケースを用いた電気二重層キャパシタの一部破断斜視図、第 3 図は水溶液系電解液を用いた従来の電気二重層キャパシタの斜視図、第 4 図は有機溶媒系電解液を用いた従来の電気二重層キャパシタの一部破断斜視図である。

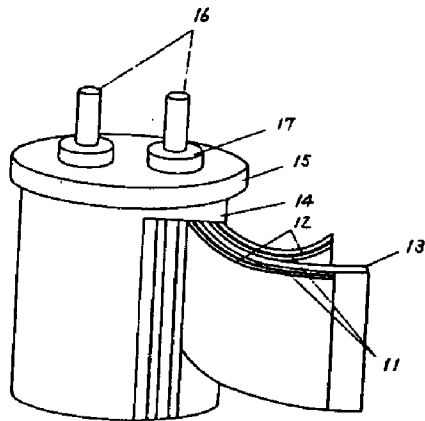
第 1 図

1……集電体
2……箔状電極体
3……セパレータ

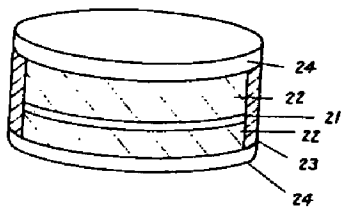


第 2 図

11…集電体
12…筒状電極体
13…セパレータ



第 3 図



第 4 図

